

## HIGH PURITY ALUMINA CERAMICS AND PRODUCTION THEREOF

Patent Number: JP6157132  
Publication date: 1994-06-03  
Inventor(s): SHIMAI SHUNZO; others: 05  
Applicant(s): TOSHIBA CERAMICS CO LTD  
Requested Patent:  JP6157132  
Application Number: JP19920327529 19921113  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C04B35/10  
EC Classification:  
Equivalents: JP3093897B2

### Abstract

PURPOSE: To suppress the amounts of magnesia and to produce extremely high purity alumina ceramics by restraining the intrusion of an alkali metal into alumina and other raw materials as much as possible in the production of the alumina ceramics.

CONSTITUTION: In the production of the alumina ceramics for semiconductor production device, the magnesia which is an abnormal particle growth inhibitor for the alumina can be lessened by decreasing the contents of the alkali metal, thus the extremely high purity alumina ceramic material is obtained. Therefor, the highest-purity alumina is used as a raw material, and pure water is used for the processing water, and also an acrylic or maleic acid polymer is used as a molding additive, and by preventing contamination caused by the alkali metal in the molding process and the firing process, the high purity alumina ceramics in which the alkali oxide is <=50ppm and the magnesia is <=100ppm is obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

H6-157132

HIGH-PURITY ALUMINA CERAMICS AND METHOD OF PRODUCING THE  
SAME

Abstract

[Purpose]

To provide high-purity alumina ceramics having extremely reduced impurity contents and being capable of being suitably used for members for an apparatus of producing semiconductors, and the method of producing the same.

[Constitution]

High-purity alumina ceramics having a magnesia content of 100 ppm or less and an alkali metal oxide content of 50 ppm or less.

[Claims]

1. High-purity alumina ceramics having a magnesia content of 100 ppm or less and an alkali metal oxide content of 50 ppm or less.

2. A method of producing high-purity alumina ceramics, wherein, in the production of alumina ceramics, mixing of alkali metals is suppressed and controlled in each step of the raw material powder preparing step, molding step, firing step and working step in such a way that the content of alkali metal oxides is 50 ppm or less and the magnesia content is 100 ppm or less,

in a fired body.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

The present invention relates to high-purity ceramics and the method of producing the ceramics, and more specifically to high-purity alumina ceramics, particularly suited to members for an apparatus of producing semiconductors, prepared by suppressing the content of alkali metal oxides, which become contamination sources in the semiconductor manufacturing process, and the method of producing the alumina ceramics.

[0002]

[Prior Art]

In a variety of ceramic members, alumina ceramics is most frequently used, and applications thereof conventionally utilize its properties such as mechanical high strength, electrical insulation properties, heat resistance, and chemical resistance. In particular, the impurities thereof are severely controlled in some cases for use. For example, the primary feature of alumina ceramics used as a ceramics package essentially lies in electrical insulation properties. However, alpha rays emitted from radioactive elements such as thorium and uranium contained in trace amounts in alumina ceramics created problems, and thus the contents of radioactive elements

have come to be severely controlled. In addition, in transparent alumina ceramics used for an emission tube of a high-pressure sodium lamp, etc., transition metallic elements, such as iron, contained in ceramics absorb light, and so extreme care has come to be taken on impurities, such as transition metals, in ceramics. However, the above-mentioned examples are exceptional, and generally main features required for alumina ceramics are centered on heat resistance, mechanical properties, etc. as the structure member, and thus it is no exaggeration to say that almost no special attention has been paid to the degrees of purity thereof.

[0003]

On the other hand, in the semiconductor manufacturing process of rapid progress, contamination caused by trace amount components, etc. causes serious problems. The reason is as follows. Conventionally, materials used for ceramic members for semiconductor manufacturing devices are primarily quartz glass and silicon carbide. Quartz glass and silicon carbide are formed from the same elements as silicon material constituting a wafer, and therefore, even when the wafer makes contact with the members or even when the vapors of components are dissipated from the members, the contamination of the silicon wafer seems to be not effected.

[0004]

[Problems to be solved by the Invention]

However, in the semiconductor manufacturing process, which has undergone a remarkable development by means of members composed of materials having silicon materials such as quartz glass and silicon carbide as the primary component, various problems also on these silicon-based composition materials have recently been created. For example, in a recent semiconductor manufacturing process, the amount of fluorine-based gas or plasma to be used has been increased in the etching step, CVD film-forming step, and ashing step, which removes a resist. In this case, silicon and fluorine-based gas contained in materials such as quartz glass and silicon carbide constituting the members are reacted to yield a silicon/fluorine compound. This silicon/fluorine compound exhibits a high vapor pressure, and thus dissipates as a gas from the members at normal temperatures. Because of this, in the semiconductor manufacturing process that uses the above-mentioned fluorine-based gas, the problem of the members formed by quartz glass, silicon carbide, etc. being severely corroded comes up. In other words, in the semiconductor manufacturing process, necessity to use as the members inorganic materials other than silicon-based materials such as quartz glass and silicon carbide is forced, and presently searches for other alternative materials and improvement, refinement, or high purification of these materials are strongly demanded.

[0005]

Under the circumstance as described above, there have been

studied a variety of materials that do not contaminate high-purity silicon, but have corrosion resistance to fluorine-based gases. Of these, alumina ceramics has been found to exhibit considerable corrosion resistance to fluorine-based gases. Alumina reacts with a fluorine-based gas to generate a stable aluminum fluoride ( $\text{AlF}_3$ ). It has been found out that the compound  $\text{AlF}_3$  has a low vapor pressure at 700°C or less, and has the function of protecting as a layer the alumina surface exposed to a fluorine-based gas, i.e., it prevents corrosion of alumina. On the other hand, alumina ceramics was not grasped in terms of high purity in the semiconductor level. Thus, when it is employed as a member for semiconductor manufacturing devices, the necessary and sufficient conditions as a material that does not contaminate silicon wafers have not been established yet. The present invention is, considering the above-mentioned circumstance, directed to the provision of high-purity alumina ceramics which has conventional properties such as mechanical strength and heat resistance as well and which has extremely reduced impurity contents so that the alumina ceramics neither emits contaminants when used as a semiconductor manufacturing device member nor forms a contamination source, and of the manufacturing method thereof.

[0006]

[Means for solving the Problems]

The present invention provides high-purity alumina

ceramics having a magnesia content of 100 ppm or less and an alkali metal oxide content of 50 ppm or less.

[0007]

Furthermore, the present invention provides a method of producing high-purity alumina ceramics, wherein, in the production of alumina ceramics, mixing of alkali metals is suppressed and controlled in each step of the raw material powder preparing step, molding step, firing step and working step in such a way that the alkali metal oxide content is 50 ppm or less and the magnesia content is 100 ppm or less, in a fired body.

[0008]

[Effect]

The present invention is constituted as discussed above, and in particular, rendering the amount of alkali metal oxides in alumina ceramics to be 50 ppm or less allows the magnesia content to be 100 ppm or less, the magnesia being generally and conventionally added in an amount ranging from several hundreds of ppm to several thousands of ppm in order to suppress abnormal particle growth, and also addition of even a small of magnesia enables the restraint of the abnormal particle growth. Therefore, high-purity alumina ceramics of the present invention only contains trace amounts of alkali metal oxides such as sodium and potassium and magnesia, which are possible contaminants in the semiconductor manufacturing process, and is suitable as a member material for the semiconductor manufacturing process.

On the other hand, the abnormal particle growth of alumina is thought to be associated with silica. There are, for example, a hypothesis of alumina forming solid solution near the grain boundary to provide a concentration gradient, and the movement of the grain boundary being difficult while maintaining the concentration gradient, a hypothesis of attributing the growth to the interaction between alumina and silica, etc. However, at present, the capability of magnesia suppressing particle growth is not elucidated yet. However, in either case, it is closely related to impurities contained in a ceramic raw material powder and/or impurities introduced from the environments such as the firing step, and the like. The present invention particularly has confirmed the relation to alkali metallic elements.

[0009]

The present invention will be discussed in more detail hereinafter. The manufacturing process of alumina ceramics primarily comprises each step of rawmaterial powder preparation, molding, formed body working, firing and fired body working. Alumina ceramics is formed by sintering a ceramic raw material powder to allow the particle growth and densification to proceed in the above-mentioned firing step. In this case, sintering without addition of magnesia makes the particle growth advance over the densification, thus resulting in remaining of many pores in the alumina ceramics obtained. In addition, the particle

diameter becomes too large leading to a decrease in mechanical strength, and moreover disadvantages such as natural occurrence of cracks in the grain boundary may be generated due to anisotropy of the thermal expansion coefficient of alumina crystal particles. Therefore, conventionally in firing of alumina ceramics, magnesia is previously added as an abnormal particle growth suppressing agent for sintering.

[0010]

The present inventors have been engaged in research and development on process of manufacturing transparent alumina ceramics for many years and have obtained many findings on the behavior of magnesia during firing of alumina ceramics and the abnormal particle growth of ceramics. In other words, the present inventors found out that the presence of an alkali metallic element during sintering significantly facilitates the abnormal particle growth. On the basis of the finding, they realized in the present invention the reduction of the amount of magnesia to be added, which is an abnormal particle growth suppressing agent of alumina, to some tenths to a tenth as compared with the conventional amount, and successfully removed the conventional limitation of the high purification of alumina ceramics.

[0011]

Alkali metallic element sources present in an alumina ceramic sintered body are contained in impurities that are

contained in member materials, etc. in contact with a variety of additives such as a raw material powder, raw material powder treating water and molded binder and a formed body, and further are contained in the fired environment that is discharged from the above-mentioned impurities, firing device, or the like. Thus, the present invention limits the alkali metal impurities in each of the above-mentioned alkali metallic element discharging sources, especially controls the alkali metallic element component concentrations during firing of a formed body, and renders the amount of sintered body and thus alkali metal oxides in alumina ceramics to be 50 ppm or less. Making more than 50 ppm the amount of alkali metal oxides in alumina ceramics requires the increase of the amount of magnesia to be added as in the conventional alumina ceramics, and thus the case is not preferable.

[0012]

Detailed studies of mixing sources of alkali metal components in each of the above-mentioned step result in the following.

(1) Raw material powder

The amount of alkali metal components contained in an ultra high-purity alumina raw material powder industrially available at present is in a level of several ppm to several tens of ppm.

(2) Raw material powder treating water

Water for use in treatment of the above-mentioned raw

material powder contains impurities on the order of ppm or less when water treated with an ion exchange resin and an RO membrane, i.e., purified water, is employed.

[0013]

(3) Molding additive

When a ceramic raw material powder is formed, an organic binder is added in order to impart strength to a formed body. Impurity levels in these binders are significantly different, and conventionally frequently used polyvinyl alcohol (PVA) and methylcellulose contain metal impurities in quantity, which are as much as several thousands of ppm. The addition ratio of such a binder is from 1 to 2% by weight of the raw material powder, and thus the addition may render alkali metals to be incorporated at several tens of ppm. On the other hand, when an acrylic polymer or maleic acid polymer is used as a binder, a high-purity binder having contained therein alkali metal impurities of several ppm or less can be selected as well.

(4) Molding step

When a ceramic raw material powder is pressure formed, granulation is generally conducted in order to ensure the flow of the powder. Hence, the forming step of a ceramic raw material powder starts with the granulating step. Thus, it is also necessary not to bring the die, working jigs, etc. into contact with a semi-finished product to prevent impurities to be introduced from the contacted members to the sintered body.

[0014]

(5) Firing step

Next, mixing of alkali metal impurities in alumina ceramics is ascribable to the contamination from the firing step. A ceramic formed body is normally fired by being allowed to stand in a furnace. In this case, impurities floating in the furnace atmosphere may create a problem. The firing furnace comprises a heating section and casing as well as insulating material, etc. and each composition member is exposed to high temperature, and thus part of it is evaporated to pollute the inside atmosphere of the furnace. Insulating material is made porous in order to reduce the thermal conductivity, and its surface area per unit volume is large and thus the surface for evaporation is large. Therefore, in particular, the purity of the insulating material and the evaporation properties pose problems and so they must be severely controlled. For the firing of high-purity alumina ceramics used as a member of a semiconductor manufacturing device, use of high-purity alumina insulating material as a furnace material is desirable, and specially the reduction of discharge of alkali metal compounds from the insulating material is desirable. The heating sections of the furnace are roughly classified into the electrical heater and the gas burner, which individually have different issues on purity. For example, contamination in an electric furnace is attributable to pollution by evaporation of heater material and

contamination in a gas furnace is attributable to that caused by particulates that are mixed in the gas or air and blown thereinto.

[0015]

The present invention, as described above, imposes limitations on the impurity mixing passages of each step and can significantly reduce to 100 ppm or less the amount of magnesia to be added, which is conventionally normally taken as several hundreds of ppm to several thousands of ppm, by checking the contents of alkali metallic elements in alumina ceramics, as well as being capable of obtaining high-temperature fired, good ceramics.

[0016]

[Examples]

The present invention will be described in detail hereinafter in terms of examples; however, the invention is by no means limited to the examples below.

Examples 1 and 2, and Comparative Examples 1 to 7

To 100 parts by weight of an alumina raw material powder having a total content of impurities of 40 ppm, including 5 ppm sodium oxide ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) and 2 ppm potassium oxide ( $\text{K}_2\text{O}$ ), a water-soluble magnesium salt and alkali metal salts are each added in amounts as indicated in Table 1. To each of the above-mentioned raw material mixed powder formulations, 2 parts by weight of an acrylic resin as a binder was added and further

100 parts by weight of purified water was added, to obtain a slurry, which was granulated using a spray dryer. Each granulated powder was pressure formed into a plate having a 50 mm square and a 2 mm thickness by means of a hydrostatic forming machine at a pressure of one ton/cm<sup>2</sup>.

[0017]

Each of the formed bodies thus obtained was placed in a furnace core tube of silicon carbide and calcined at 1000°C while blowing high-purity oxygen thereinto. In addition, the calcined formed body was put in a high-purity alumina vessel of a capacity, and a lid of the same material was placed thereon, and then was fired at 1800°C for two hours under a high-purity hydrogen atmosphere to obtain each of sintered bodies of alumina ceramics. The appearance of each of the sintered bodies obtained was observed and the specific gravity was determined by the Archimedes method. The results are given in Table 1. Thereafter, a sample was cut out of each of the sintered bodies by means of a diamond cutter, and the sample surface was made a mirror face by grinding with a diamond powder, and then the sample was subjected to heating at 1480°C for one hour in air followed by heat etching of the grain boundary. The sample surface was subjected to microscope photography with a magnification of 100 times to calculate the average crystal particle diameter by the planimetric method. The results are shown in Table 1.

[0018]

[Table 1]

Example	Alkali metal content (ppm)			MgO content (ppm)	Specific gravity	Crystal diameter ( $\mu\text{m}$ )	Appearance
	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total amount				
1	30	15	45	50	3.99	35	Good
2	10	5	15	50	3.99	27	Good
3	40	20	60	50	3.98	52	Abnormal particle growth in square part
4	40	15	55	120	3.99	30	Good
5	40	15	55	100	3.98	54	Abnormal particle growth in square part
6	100	20	120	500	3.98	21	Good
7	100	20	120	100	3.97	65	Abnormal growth on the surface of planar part

[0019]

The results of the above-mentioned Examples and Comparative Examples show that abnormal particle growth readily occurs when the total amount of alkali metal oxides exceeds 50 ppm. In addition, when the total amount of alkali metal oxides exceeds 50 ppm and also the amount of magnesia is 100 ppm or less, the specific gravity of the sintered body is decreased due to the remaining of pores in the body. On the other hand, the table indicates that when the total amount of alkali metal oxides is 50 ppm or less, the sintered body is densified to the true specific gravity even if the content of magnesia is 100 ppm or less.

[0020]

#### Example 3 and Comparative Example 8

Each alumina ceramics obtained in the above-mentioned Examples and Comparative Examples was heated along with a silicon wafer to transfer impurities in the alumina into the silicon wafer. Thereafter, the silicon wafer was analyzed to observe the increase of impurities and the effect of the impurities on the silicon wafer of each alumina ceramics were inspected. Namely, into a quartz crucible purged with hydrogen chloride gas at 1000°C for two hours was placed each alumina ceramics and a silicon wafer was put on the crucible. The sample was heat treated at 1000°C for two hours and cooled. The heat-treated silicon wafer was analyzed for the impurity contents of alkalies

(Na and K) and an alkaline earth metal (Mg). The results are indicated in Table 2. In addition, the impurity contents ( $\times 10^{10}$  atom number/cm<sup>2</sup>) of silicon wafer prior to heat treatment were 2 for Na, 1 for K and 1 for Mg. These results show that alumina ceramics obtained as a good sintered body in Comparative Example 2, 5 or 6 is high in contamination of the silicon wafer and thus the use range is limited.

[0021]

[Table 2]

Impurities Fabrication example of alumina ceramics for use	Example 3		Comparative Example 8						
	Example	Comparative Example	1	2	3	4	5	6	7
Amounts of impurities ( $\times 10^{10}$ atom number/cm <sup>2</sup> )	Na	19	8	25	28	24	26	74	68
	K	8	5	18	7	9	10	15	17
	Mg	25	23	24	85	80	40	354	156
									87

[0022]

Example 4 and Comparative Example 9

An alumina ceramic tube with an outside diameter of 38 mm $\phi$ , an inside diameter of 35 mm $\phi$  and a length of 200 mm was formed using each granulated powder produced in Examples 1 and 2 and Comparative Examples 1 to 7 using as dies a metal rod of a 42 mm outside diameter and a rubber cylinder of an 55 mm inside diameter via a hydrostatic forming machine at a pressure of one ton/cm<sup>2</sup>, and then the perimeter of the formed body made to be 46 mm using a lathe. It was calcined and fired under a hydrogen atmosphere as in Example 1. Each of the alumina ceramic tube obtained was irradiated with a microwave of 2.45 GHz and 600 watt by means of a waveguide and simultaneously CF<sub>4</sub> and O<sub>2</sub> gases at one torr were flowed into each tube. In this manner, it was irradiated for 100 hours and the microwave was stopped and then measured using the outer surface temperature of the tube. In addition, the alumina ceramic tube was cut with a diamond cutter to observe the corrosion wear of the ceramic surface. The results are given in Table 3.

[0023]

[Table 3]

Example	Comparative Example	Comparative Example						
		1	2	3	4	5	6	7
Outer surface temperature (°C)	320	270	450	420	410	430	550	560
Maximum erosion depth (μm)	15	8	85	66	52	54	456	745

[0024]

The above-mentioned results show that the absorptivity of the microwave varies depending on the contents of the alkali metal oxides, which change the temperature rises of the alumina ceramics. Also, the results show that the reaction rates of the fluorine plasm generated within the alumina ceramic tube and the alumina ceramics constituting the tube depend on the outer surface temperature of the ceramic tube and therefore the corrosion rate of the alumina ceramic tube, which contains the alkali metal oxides in quantity and has a high outer surface temperature of the tube, is large.

[0025]

[Advantageous effect of the Invention]

High-purity alumina ceramics of the present invention has therein specified contents or less and thus trace amounts of alkali metal components and magnesia, and therefore has an unlikely possibility of contaminating a silicon semiconductor as member material for semiconductor production, being particularly effective in a portion that makes contact with a fluorine-based gas and being industrially useful. In addition, the method of the present invention limitedly and particularly controls the total amount of alkali metals contained in a fired formed body and present in the atmosphere during sintering to be capable of reducing the amount of magnesia, an abnormal particle growth suppressing agent, to be added, leading to the

production of alumina ceramics having a purity significantly greater than that of the conventional ceramics with easy and simple operations.

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-157132

(43)公開日 平成6年(1994)6月3日

(51)Int.Cl.<sup>b</sup>  
C 0 4 B 35/10識別記号  
D 8924-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-327529

(22)出願日 平成4年(1992)11月13日

(71)出願人 000221122

東芝セラミックス株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 島井 駿蔵

千葉県東金市小沼田字戌開1573-8 東芝

セラミックス株式会社東金工場内

(72)発明者 五十嵐 昇

千葉県東金市小沼田字戌開1573-8 東芝

セラミックス株式会社東金工場内

(72)発明者 森田 敬司

千葉県東金市小沼田字戌開1573-8 東芝

セラミックス株式会社東金工場内

(74)代理人 弁理士 赤野 牧子 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高純度アルミナセラミックス及びその製造方法

## (57)【要約】

【目的】 不純物含有量が極めて低減され、半導体製造装置用部材に好適に用いることが可能な高純度アルミナセラミックス及びその製造方法の提供。

【構成】 マグネシア含有量が100 ppm以下で、且つ、アルカリ金属酸化物含有量が50 ppm以下であることを特徴とする高純度アルミナセラミックス。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 マグネシア含有量が100 ppm以下で、且つ、アルカリ金属酸化物含有量が50 ppm以下であることを特徴とする高純度アルミナセラミックス。

【請求項2】 アルミナセラミックスの製造において、焼成体中のアルカリ金属酸化物含有量を50 ppm以下、且つ、マグネシア含有量を100 ppm以下となるように、原料粉末調整工程、成形工程、焼成工程及び加工工程の各工程でアルカリ金属の混入を抑制、制御することを特徴とする高純度アルミナセラミックスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高純度アルミナセラミックスとその製造方法に関し、更に詳しくは、半導体製造工程において汚染源となるアルカリ金属酸化物の含有量を抑制し、特に半導体製造装置の部材用に好適な高純度アルミナセラミックスとその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 各種セラミック部材において、アルミナセラミックスは最も多用されている材料であり、従来、その機械的強度や、電気的絶縁性、耐熱性、耐薬品性等の特性を利用するものであるが、特に、その含有不純物を厳しく管理して使用している場合もある。例えば、セラミックスのパッケージ用として用いられるアルミナセラミックスは、本来、主機能は電気絶縁性にあった。しかし、アルミナセラミックス中に僅かに含まれるトリウムやウラン等放射性元素から放射されるアルファ線が問題となり、放射性元素の含有量が厳しく管理されるようになった。また、高圧ナトリウムランプの発光管等に用いられている透光性アルミナセラミックスにおいては、セラミックス中に含まれる鉄等の遷移金属元素が光を吸収することから、セラミックス中の遷移金属等の不純物について厳しい注意が払われるようになっている。しかし、上記の例は例外的であって、一般的に、アルミナセラミックスに要求される主機能は、構成体部材としての耐熱性や機械的特性等に偏重されており、その純度について特別な注意が払われることは殆どないと言っても過言ではない。

【0003】 一方、進展の著しい半導体製造工程においては、微量含有成分等による汚染が重要な問題となっている。そのため、従来、半導体製造装置用のセラミックス部材に用いられる材料は、主に石英ガラスや炭化珪素であった。これら石英ガラスや炭化珪素は、ウェハを構成するシリコンと同種の元素から形成され、ウェハと部材とが接触した場合や、部材から構成成分の蒸気が揮散される場合でも、シリコンウェハの汚染が生じないという考えのためであった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の

ように石英ガラスや炭化珪素等の珪素元素を主成分とする材料で構成した部材を使用して著しい発展を続けてきた半導体製造工程において、近年、それら珪素系の構成材料についても種々の問題が提起されている。例えば、最近の半導体製造工程においては、エッチング工程や、CVD成膜工程、レジスト除去するアッシング工程でのフッ素系ガスやプラズマの使用が多くなっている。この場合、部材を構成する石英ガラスや炭化珪素等材料中のシリコンとフッ素系ガスとが反応してシリコン・フッ素化合物を形成する。このシリコン・フッ素化合物は、蒸気圧が高く、常温で部材から気体となって離散する。そのため、上記フッ素系ガスを用いる半導体製造工程において、石英ガラスや炭化珪素等で形成した部材が、著しく腐食されることが明らかになり問題となっている。即ち、半導体製造工程において、部材に石英ガラスや炭化珪素等珪素系材料以外の無機材料を用いる必要に迫られ、現在、他の代替材料の模索、それら材料の改善改良、高純度化の要望が強くなっている。

【0005】 上記した状況下、高純度でシリコンを汚染せず、且つ、フッ素系ガスに対する耐蝕性を有する材料が種々検討された。それらのうち、アルミナセラミックスがフッ素系ガスに対し比較的耐蝕性を有することが明らかにされた。アルミナとフッ素系ガスとは、反応により安定なフッ化アルミニウム(A1F<sub>3</sub>)を生成する。化合物A1F<sub>3</sub>は、700°C以下では蒸気圧が低く、フッ素系ガスに曝されているアルミナ表面の保護層の機能を有し、アルミナの腐食を防止できることが明らかとなった。一方、アルミナセラミックスは、従来、半導体レベルでの高純度という視点で捉えられていなかった。そのため、半導体製造装置用部材として用いた場合、シリコンウェハを汚染しない材料としての必要かつ十分な条件は、未だ明確にされていない。本発明は、上記現状において、従来からの機械的強度、耐熱性等特性に加え、半導体製造装置部材として用いて汚染物を放出することがなく汚染源を形成することのないように、不純物含有量が極めて低減された高純度アルミナセラミックス及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、マグネシア含有量が100 ppm以下で、且つ、アルカリ金属酸化物含有量が50 ppm以下であることを特徴とする高純度アルミナセラミックスが提供される。

【0007】 更にまた、アルミナセラミックスの製造において、焼成体中のアルカリ金属酸化物含有量を50 ppm以下、且つ、マグネシア含有量を100 ppm以下となるように、原料粉末調整工程、成形工程、焼成工程及び加工工程の各工程でアルカリ金属の混入を抑制、制御することを特徴とする高純度アルミナセラミックスの製造方法が提供される。

## 【0008】

【作用】本発明は上記のように構成され、特に、アルミナセラミックス中のアルカリ金属酸化物を50 ppm以下にすることにより、従来、異常粒子成長抑制のため数100～数1000 ppmの添加が一般的とされたマグネシアの含有量を100 ppm以下にすることが可能となると同時に、マグネシア添加量が少量でも異常粒子成長を抑制することができる。従って、本発明の高純度アルミナセラミックスは、半導体製造工程で汚染物となり得るナトリウム、カリウム等アルカリ金属の酸化物及びマグネシアが微量であり、半導体製造工程の部材材料として好適である。一方、アルミナの異常粒子成長にはシリカが関与しているとの考えがあるが、例えば、粒界付近に固溶して濃度勾配を与え、その濃度勾配を保持したまま粒界が移動し難いためであるという説、カルシアとの相互作用説等があり、マグネシアによる粒子成長抑制効果は現時点では明らかでない。しかし、いずれにしてもセラミックス原料粉末中に含まれる不純物、及び／または、焼成工程等の雰囲気から導入される不純物等と直接な関係があり、本発明は、特に、アルカリ金属元素との関係を確認したものである。

【0009】以下、本発明を更に詳細に説明する。アルミナセラミックスの製造工程は、主として原料粉末の調製、成形、成形体加工、焼成、焼成体加工の各工程から成り立っている。アルミナセラミックスは、上記焼成工程においてセラミックス原料粉末が焼結し、粒子成長と緻密化が進行して形成される。この場合、マグネシア無添加で焼結させると、焼結時に緻密化より粒子成長が先行するため、得られるアルミナセラミックス中に多くの気孔が残存することになる。また、粒子径が大きくなりすぎると機械的強度が低下し、その上、アルミナ結晶粒子の熱膨張率の異方性から、粒界にクラックが自然発生する等の不都合が生じるおそれのあることが知られていた。そのため、従来からアルミナセラミックスの焼成においては、予めマグネシアを異常粒子成長抑制剤として添加して焼結させていた。

【0010】発明者らは、永年における透光性アルミナセラミックスの製造過程の研究開発に携わり、アルミナセラミックスの焼成中のマグネシアの拳動とセラミックスの異常粒子成長に関し、多くの知見を得た。即ち、発明者らによれば、焼結中におけるアルカリ金属元素の存在が、異常粒子成長を著しく促進することが知見され、その知見に基づき、本発明においては、アルミナセラミックスの製造工程におけるアルカリ金属元素を可能な限り少なくすることにより、アルミナの異常粒子成長抑制剤のマグネシア添加量を、従来に比して数分の1～1/10に減少させることを実現すると共に、従来からのアルミナセラミックス高純度化の制限を取り除くことに成功したものである。

【0011】アルミナセラミックス焼結体中に存在するアルカリ金属元素源は、原料粉末、原料粉末処理水、成

形バインダー等各種添加剤及び成形体に接触する部材材料等に含まれる不純物、更に、前記不純物や焼成装置等から放出され焼成雰囲気に含まれるものである。従って、本発明においては、上記の各アルカリ金属元素放出源中のアルカリ金属不純物を制限し、特に、成形体の焼成時のアルカリ金属元素成分濃度を制御し、得られる焼結体、即ち、アルミナセラミックス中のアルカリ金属酸化物が50 ppm以下になるようにする。アルミナセラミックス中のアルカリ金属酸化物が50 ppmを超えると、従来のアルミナセラミックスと同様に、添加マグネシア量を増加しなければならないため好ましくない。

【0012】上記各工程でのアルカリ金属成分の混入経路を詳しく検討すると下記の通りである。

#### (1) 原料粉末

現在工業的に入手できる最高級の高純度アルミナ原料粉に含まれるアルカリ金属成分量は、数 ppmから数10 ppmのレベルである。

#### (2) 原料粉末処理水

上記原料粉体の処理に使用される水は、イオン交換樹脂とRO膜で処理されたいわゆる純水を使用すれば、不純物導入はppmオーダー以下である。

#### 【0013】(3) 成形添加剤

セラミックス原料粉体を成形する際、成形体に強度を付与するために有機バインダーを添加する。これらバインダー中の不純物レベルは極端に差があり、従来から多用されているポリビニルアルコール(PVA)やメチルセルロースにはアルカリ金属不純物が多く、数1000 ppmも含まれている。このようなバインダーの添加率は、原料粉末の1～2重量%であるため、その添加でアルカリ金属が数10 ppm導入されるおそれがある。一方、アクリル系やマレイン酸重合体をバインダーに用いる場合は、アルカリ金属不純物が数 ppm以下の高純度のものを選択することもできる。

#### (4) 成形工程

セラミック原料粉体を加圧成形する場合、粉体の流れを確保するために、一般に造粒が行われる。従って、セラミック原料粉体の成形工程では、造粒工程から始まり、成形型、加工治具等がセラミックス半製品に接触し、これら接触部材から焼結体へ不純物導入がないようにすることも必要である。

#### 【0014】(5) 焼成工程

次いで、アルミナセラミックス中のアルカリ金属不純物混入は、焼成工程からの汚染である。成形体の焼成は、通常、炉にセラミックス成形体を静置して行われるが、炉内雰囲気中に漂う不純物が問題となる。焼成炉は発熱部と断熱材、ケーシング等から構成され、各構成部材は高温に曝されるためその一部が蒸発して炉内雰囲気を汚染する。断熱材は熱伝導を少なくするために多孔質になっており、単位体積当たりの表面積が大きく、即ち、蒸発する表面が大きいため、特に、断熱材の純度と蒸発特

性が問題となり、厳格に管理されねばならない。半導体製造装置の部材として使用する高純度アルミナセラミックスを焼成するためには、炉材として高純度アルミナ断熱材の使用が望ましく、特に断熱材からのアルカリ金属化合物の放出を少なくすることが望ましい。炉の加熱発熱部は、一般に、電気ヒーターとガスバーナーに大別でき、純度に関してそれぞれ異なる問題点を持っている。例えば、電気炉においては、ヒーター材料の蒸発による汚染であり、ガス炉ではガスまたは空気に混入して吹き込まれる微粒子による汚染である。

【0015】本発明においては、上記のようにそれぞれの各工程での不純物導入経路について制限を加え、アルミナセラミック中のアルカリ金属元素の含有量をチェックすることにより、従来、数100～数1000 ppmが常識的な量とされていたマグネシアの添加量を、100 ppm以下と著しく低減することができる上、高温焼成して良好なセラミックスを得ることができる。

#### 【0016】

【実施例】以下、本発明について実施例に基づき詳細に説明する。但し、本発明は下記実施例により制限されるものでない。

実施例1～2及び比較例1～7

酸化ナトリウム(Na<sub>2</sub>O) 5 ppm、酸化カリウム(K<sub>2</sub>O) 2 ppmであって不純物総含有量40 ppm

のアルミナ原料粉末100重量部に、水溶性マグネシウム塩およびアルカリ金属塩を表1に示した含有量になるように各配合添加した。上記各配合原料混合粉体に対し、バインダーとしてアクリル系樹脂を2重量部添加し、更に純水を100重量部加えスラリー状にしたもの

をスプレードライヤーで造粒した。各造粒粉末を静水圧成形機を用い、1トン/cm<sup>2</sup>の圧力で50mm角の厚さ2mmの板状に加圧成形した。

【0017】得られた各成形体を炭化珪素質の炉芯管に入れ、1000°Cで高純度酸素を吹き込みながら仮焼した。更に、得られた仮焼成形体を収容可能な高純度アルミナ質の容器に入れて同材質の上蓋を配置し、高純度水素雰囲気中、1800°Cで2時間焼成してアルミナセラミックスの各焼結体を得た。得られた各焼結体の外観を観察し、比重をアルキメデス法で測定した。その結果を表1に示した。次いで、各焼結体からダイヤモンドカッターで試料を切り出し、ダイヤモンド粉で研磨し鏡面とした後、更に空気中、1480°Cで1時間加熱し、粒界を熱エッチングし、その試料表面の100倍の顕微鏡写真を撮影し、ブランメトリック法で平均結晶粒径を算出した。その結果を表1に示した。

#### 【0018】

【表1】

		アルカリ金属含有量 (ppm)			MgO 含有量 (ppm)	比重	結晶径 (μ m)	外観
		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	総量				
実施例	1	30	15	45	50	3.99	35	良好
	2	10	5	15	50	3.99	27	良好
比較例	1	40	20	60	50	3.98	52	角部に異常粒子成長
	2	40	15	55	120	3.99	30	良好
	3	40	15	55	100	3.98	54	角部に異常粒子成長
	4	40	15	55	80	3.97	70	平面部表面に異常成長
	5	100	20	120	500	3.98	21	良好
	6	100	20	120	200	3.98	34	良好
	7	100	20	120	100	3.97	65	平面部表面に異常成長

【0019】上記実施例及び比較例の結果から明らかなように、アルカリ金属酸化物の総量が50 ppmを超えると異常粒子成長が発生し易くなることが分かる。また、アルカリ金属酸化物の総量が50 ppmを超え、且つ、マグネシアの量が100 ppm以下であると、焼結体中に気孔が残り比重が低下する。一方、アルカリ金属酸化物総量が50 ppm以下ならマグネシアが100 ppm以下でも真比重まで緻密化していることが分かる。

#### 【0020】実施例3及び比較例8

上記各実施例及び比較例で得られたアルミナセラミックスをシリコンウェハと共に加熱して、アルミナ中の不純物をシリコンウェハに転写した後、シリコンウェハを分

析して不純物の増加を観察し、各アルミナセラミックスのシリコンウェハに対する不純物の影響を調べた。即ち、塩化水素ガスを1000°Cで2時間バージした石英ガラスルツボ中に、各アルミナセラミックスを入れ、そのルツボ上にシリコンウェハを乗せて、1000°Cで2時間加熱処理し、冷却後、加熱処理したシリコンウェハを分析し、アルカリ(Na及びK)及びアルカリ土類金属(Mg)の不純物含有量を検出した。その結果を表2に示した。なお、加熱処理する前のシリコンウェハの不純物含有量( $\times 10^{10}$ 原子数/ $\text{cm}^2$ )は、Na、K及びMgがそれぞれ2、1及び1であった。これらの結果から、比較例例2、5及び6で得られた焼結体として良

好なアルミナセラミックスが、シリコンウェハに対する  
マグネシウム汚染が高く、使用範囲が限られることが分  
かる。

\*

\*【002.1】

【表2】

不純物	実施例3	比較例8								
		使用アルミナセラミックス作製例								
		実施例		比較例						
		1	2	1	2	3	4	5	6	7
不純物量 ( $\times 10^{10}$ 原子数/cm <sup>2</sup> )	Na	19	8	25	28	24	26	74	68	78
	K	8	5	18	7	9	10	15	17	20
	Mg	25	23	24	85	80	40	354	156	87

## 【002.2】実施例4及び比較例9

実施例1～2及び比較例1～7で作製した各造粒粉を用いて、外径38mmφ、内径35mmφ、長さ200mmのアルミナセラミックス管を、外径42mmの金属棒と内径55mmのゴムシリンダーを型として使用し、静水圧成形機にて、1トン/cm<sup>2</sup>の圧力で成形し、成形体の外周を旋盤を使用して46mmに加工し、実施例1と同様にして仮焼及び水素雰囲気焼成を行い、作製した。得られた各アルミナセラミックス管に2.45GH

z. 600ワットのマイクロ波を導波管を用いて照射し、同時に管内にはそれぞれ1トールのCF<sub>4</sub>及びO<sub>2</sub>ガスを流した。上記のようにして100時間照射した後マイクロ波を停止し、管の外表面温度を用いて測定した。また、得られたアルミナセラミックス管をダイヤモンドカッターで切断して、セラミックス表面の侵食損耗を観察した。その結果を表3に示した。

【002.3】

【表3】

	実施例 4		比較例 9						
	使用造粒粉末作製例								
	実施例		比較例						
	1	2	1	2	3	4	5	6	7
外表面温度 (°C)	320	270	450	420	410	430	550	560	540
最大侵食深さ (μm)	15	8	85	66	52	54	456	745	436

【0024】上記の結果から明らかなようにアルカリ金属酸化物の含有量により、マイクロ波の吸収率が異なり、アルミナセラミックスの上昇温度が異なることが分かる。また、アルミナセラミックス管内で発生したフッ素プラズマと、管を構成するアルミナセラミックスとの反応速度は、セラミックス管の外表面温度に依存するため、アルカリ金属酸化物を多く含み管の外表面温度が高いアルミナセラミック管の侵食速度が大きいことが分かる。

## 【0025】

【発明の効果】本発明の高純度アルミナセラミックス \*

\*は、アルカリ金属成分及びマグネシア含有量が所定量以下で極めて少量であり、半導体製造用の部材材料としてシリコン半導体を汚染するおそれがあるが極めて少なく、特に、フッ素系ガスが接触する部位に有効であり、工業上有用である。また、本発明の方法は、アルミナセラミックス製造工程を通じ、特に、焼結時における焼成形体中に含有されるアルカリ金属及び雰囲気中に存在するアルカリ金属の総量を制限的に制御して、異常粒子成長抑制剤のマグネシアの添加量を減少させることができ、従来より著しく高純度なアルミナセラミックスを容易に、且つ簡便な操作で製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 永坂 幸行

千葉県東金市小沼田字戌開1573-8 東芝  
セラミックス株式会社東金工場内

(72)発明者 原田 晴司

千葉県東金市小沼田字戌開1573-8 東芝  
セラミックス株式会社東金工場内

(72)発明者 安藤 和

千葉県東金市小沼田字戌開1573-8 東芝  
セラミックス株式会社東金工場内